

特開平10-212213

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00 R
		C
A 2 3 L 1/30		A 2 3 L 1/30 Z
A 6 1 K 7/48		A 6 1 K 7/48
47/16		47/16 F
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 10 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-29602  
 (22) 出願日 平成9年(1997) 1月29日

(71) 出願人 000113470  
 ポーラ化成工業株式会社  
 静岡県静岡市弥生町 6 番48号  
 (72) 発明者 英 謙二  
 長野県上田市常田 3 丁目15番 1 号 信州大  
 学繊維学部内  
 (72) 発明者 河上 敦  
 長野県上田市常田 3 丁目15番 1 号 信州大  
 学繊維学部内  
 (72) 発明者 白井 汪芳  
 長野県上田市常田 3 丁目15番 1 号 信州大  
 学繊維学部内

最終頁に続く

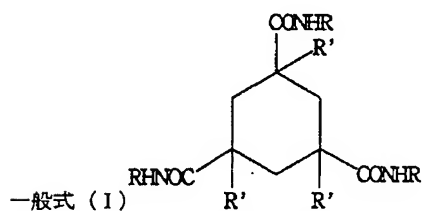
(54) 【発明の名称】 シクロヘキサントリカルボキサミド誘導体を含有する組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 40℃付近の高温域でも安定な化粧料、医薬、食品などの組成物を提供する。

【課題の解決手段】 一般式 (I) に表される化合物を化粧料、医薬、食品などの組成物に含有させる。本発明の組成物は40℃付近の高温域でも安定である。

【化1】

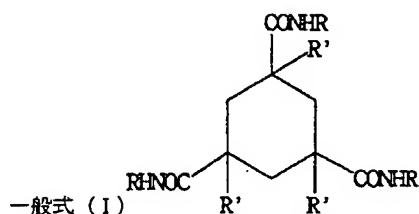


(但し、式中Rはそれぞれ独立に炭素数4～20の直鎖或いは分岐及び／又は環状の構造を有するアルキル基を表し、R' はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式（I）に表される化合物を含有する組成物。

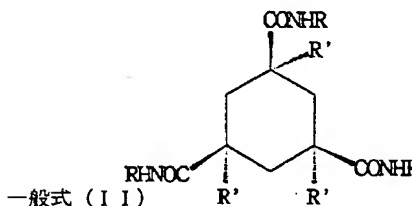
【化1】



（但し、式中Rはそれぞれ独立に炭素数4～20の直鎖或いは分岐及び／又は環状の構造を有するアルキル基を表し、R'はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。）

【請求項2】 一般式（I）に表される化合物が一般式（I I）に表されるエクアトリアル型構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

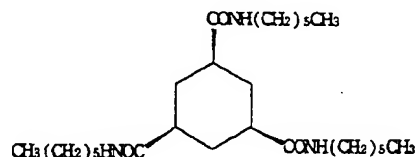
【化2】



（但し、式中Rはそれぞれ独立に炭素数4～20の直鎖或いは分岐及び／又は環状の構造を有するアルキル基を表し、R'はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。）

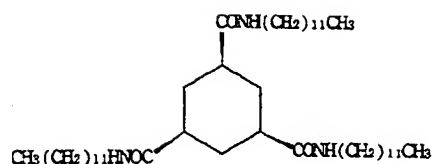
【請求項3】 一般式（I）に表される化合物がcis-1, 3, 5-トリス（ヘキシルアミノカルボニル）シクロヘキサン（化合物1）、cis-1, 3, 5-トリス（ドデシルアミノカルボニル）シクロヘキサン（化合物2）、cis-1, 3, 5-トリス（オクタデシルアミノカルボニル）シクロヘキサン（化合物3）、cis-1, 3, 5-トリス（N-（3, 7-ジメチルオクチル）アミノカルボニル）シクロヘキサン（化合物4）の何れかであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の組成物。

【化3】



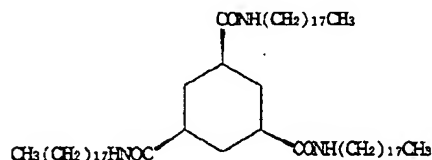
化合物1

【化4】



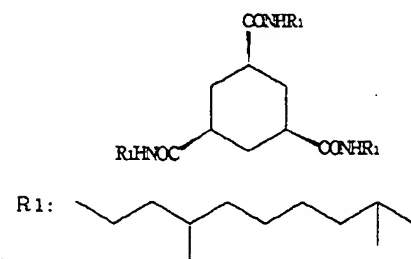
化合物2

【化5】



化合物3

【化6】



化合物4

【請求項4】 医薬品、化粧品又は食品であることを特徴とする請求項1～3の何れか一項に記載の組成物。

【請求項5】 一般式（I）に表される化合物の含有量が0.01～20重量%であることを特徴とする、請求項1～4の何れか一項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、オイル等の流動性有機物の増粘・ゲル化に好適なシクロヘキサンアルキルアミド誘導体を含有する組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 化粧品、医薬品、食品などの分野で、それらの製剤の粘度や硬度を高くすることは安定性を確保する意味で非常に重要なことであつた。このような硬度や粘度を高める手段としては、増粘剤を用いる方法やワックス等のワックス構造を利用する方法がある。しかしながら、増粘剤はアルキルアクリレートコポリマー等の水溶性のものが知られているのみであり、坐剤やリップカラー等のオイルゲル系には適用しにくかつた。ワックスの構造を利用する方法では、ワックスのつくる構造が温度に対して弱いため、40℃付近の高温域で安定性を向上するためにはワックス量が多くなりすぎるため低温域での使用性を損なうことが少なくなかつた。又、有機成分のゲル化剤として12-ヒドロキシステアリン酸が知られているが、このものはゲルを形成するか溶液になる

かの何れかの状態しか提供できず、粘度をコントロール事が困難であった。即ち、使用性を損なうことなく、組成物の粘度を任意の程度に増大させて、系を安定化する手段が元来良得ていた。

【0003】一方、後記一般式(I)に表される化合物は文献未記載の新規化合物であって、これらの化合物が流動性を有する有機物質に対して優れた増粘・ゲル化作用を発揮することは勿論知る由もない。

【0004】

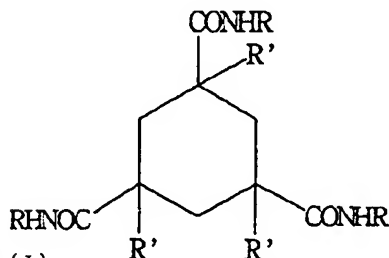
【発明が解決しようとする課題】本発明はこの様な状況下に為されたものであって、安定性取り分け40℃付近の高温における安定性に優れた医薬品、化粧品、食品等の組成物を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこの様な状況に鑑み、流動性を有する有機物質乃至は組成物の増粘・ゲル化手段を求めて鋭意研究を重ねた結果、次に示す一般式(I)に表される化合物群がその様な性質を有していることを見いだした。更にこれを医薬品、化粧品、食品等の組成物に配合することにより組成物の粘度を増大させ、安定性を向上させることを見いだした。更に検討を重ねた結果、粘度の温度に対する変化が少なく、40℃付近でも安定性が向上することを見だし発明を完成させるに至った。以下、本発明について発明の実施の形態を中心に詳細に説明する。

【0006】

【化7】



一般式(I)

(但し、式中Rはそれぞれ独立に炭素数4~20の直鎖或いは分岐及び／又は環状の構造を有するアルキル基を表し、R'はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。)

【0007】

【発明の詳細な説明】

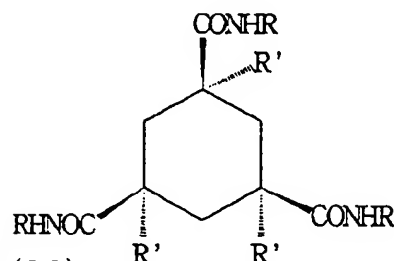
(1) 本発明の組成物に含有される一般式(I)に表される化合物

本発明の組成物に含有される化合物は上記一般式(I)に表される構造を有する。これらの化合物に於いては、アルキルアミノカルボニル基の結合の仕方によって立体異性体が存在するが、立体構造としてはエクアトリアル型である、次に示す一般式(II)の構造のものがより好ましい。これはこの様な構造を取ることによって優れ

た増粘・ゲル化作用が得られるからである。この様な化合物の好ましい例としては、例えば、cis-1, 3, 5-トリス(ヘキシルアミノカルボニル)シクロヘキサン(化合物1)、cis-1, 3, 5-トリス(ドデシルアミノカルボニル)シクロヘキサン(化合物2)、cis-1, 3, 5-トリス(オクタデシルアミノカルボニル)シクロヘキサン(化合物3)、cis-1, 3, 5-トリス(N-(3, 7-ジメチルオクチル)アミノカルボニル)シクロヘキサン(化合物4)、trans-1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリス(ドデシルアミノカルボニル)シクロヘキサン(化合物5)、trans-1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリス(オクタデシルアミノカルボニル)シクロヘキサン(化合物6)等が挙げることができる。これらの内好ましいものは、増粘作用が強いエクアトリアル型の化合物である、化合物1~4である。

【0008】

【化8】

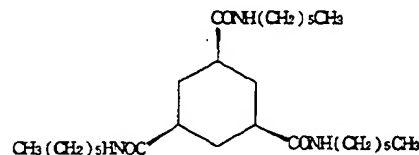


一般式(II)

(但し、式中Rはそれぞれ独立に炭素数4~20の直鎖或いは分岐及び／又は環状の構造を有するアルキル基を表し、R'はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。)

【0009】

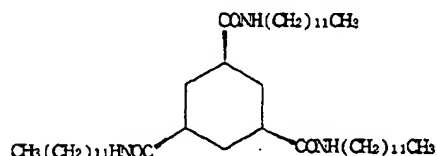
【化9】



化合物1

【0010】

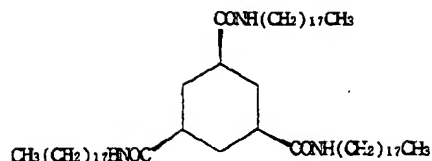
【化10】



化合物2

【0011】

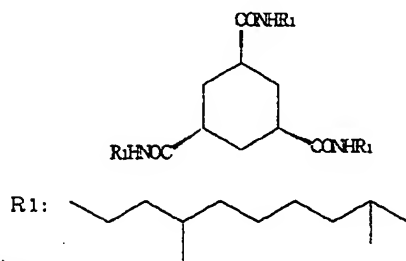
【化11】



化合物3

【0012】

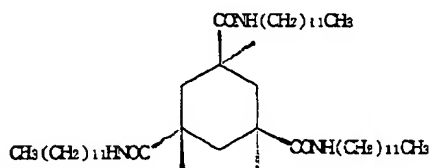
【化12】



化合物4

【0013】

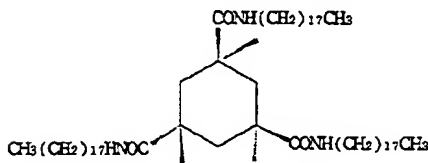
【化13】



化合物5

【0014】

【化14】



化合物6

【0015】本発明の化合物は何れも既知の化合物より、製造することができる。これらの化合物は例えば次に示す方法で製造すればよい。即ち、対応する立体構造を有する1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸に塩化チオニルを反応させて酸クロライドと為し、これと対応するアルキルアミンを反応させればよい。この反応の生成物は再結晶やカラムクロマトグラフィー等の通常の精製手段で精製することができる。

【0016】<製造例1>

化合物1の合成

1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸2gをクロロホルム50mlに溶解させ、これに6gの塩化チオニルを加え、室温で1時間攪拌し、反応液を濃縮した。こ

れにヘキシルアミン3gを50mlの塩化メチレンと10mlのトリエチルアミンに溶かして加え、2時間加熱攪拌した。析出した結晶を集め水洗し、化合物1を5g得た。このものの元素分析、NMR等の示性値は構造を支持していた。

【0017】<製造例2>

化合物2の合成

1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸2gをクロロホルム50mlに溶解させ、これに6gの塩化チオニルを加え、室温で1時間攪拌し、反応液を濃縮した。これにラウリルアミン6gを50mlの塩化メチレンと10mlのトリエチルアミンに溶かして加え、2時間加熱攪拌した。析出した結晶を集め水洗し、化合物2を8g得た。このものの元素分析、NMR等の示性値は構造を支持していた。

【0018】<製造例3>

化合物3の合成

1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸2gをクロロホルム50mlに溶解させ、これに6gの塩化チオニルを加え、室温で1時間攪拌し、反応液を濃縮した。これにステアリルアミン7gを50mlの塩化メチレンと10mlのトリエチルアミンに溶かして加え、2時間加熱攪拌した。析出した結晶を集め水洗し、化合物3を10g得た。このものの元素分析、NMR等の示性値は構造を支持していた。

【0019】<製造例4>

化合物4の合成

1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸2gをクロロホルム50mlに溶解させ、これに6gの塩化チオニルを加え、室温で1時間攪拌し、反応液を濃縮した。これに3, 7-ジメチルオクチルアミン5gを50mlの塩化メチレンと10mlのトリエチルアミンに溶かして加え、2時間加熱攪拌した。析出した結晶を集め水洗し、化合物4を6g得た。このものの元素分析、NMR等の示性値は構造を支持していた。

【0020】<製造例5>

化合物5の合成

trans-1, 3, 5-トリヒドロキシカルボニル-1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン2.3gをクロロホルム50mlに溶解させ、これに6gの塩化チオニルを加え、室温で1時間攪拌し、反応液を濃縮した。これにラウリルアミン6gを50mlの塩化メチレンと10mlのトリエチルアミンに溶かして加え、2時間加熱攪拌した。析出した結晶を集め水洗し、化合物5を5.5g得た。このものの元素分析、NMR等の示性値は構造を支持していた。

【0021】<製造例6>

化合物6の合成

trans-1, 3, 5-トリヒドロキシカルボニル-1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン2.3gをクロ

ロホルム50mlに溶解させ、これに6gの塩化チオニルを加え、室温で1時間攪拌し、反応液を濃縮した。これにステアリルアミン7gを50mlの塩化メチレンと10mlのトリエチルアミンに溶かして加え、2時間加熱攪拌した。析出した結晶を集め水洗し、化合物6を11g得た。このものの元素分析、NMR等の示性値は構造を支持していた。

【0022】かくして得られた本発明の組成物に含有される化合物は何れも流動性を有する有機物質乃至は組成物を増粘及び／又はゲル化させる作用に優れる。この作用により、医薬品、化粧品、食品などの組成物を安定化することができる。この作用は40℃付近の高温域でも同様に観測される。本発明を用いて有機物質乃至は組成物を増粘及び／又はゲル化させるには、当該有機物質乃至は組成物1重量部に対して0.1～100重量部、より好ましくは0.5～90重量部、更に好ましくは1～80重量部を加え加熱して相溶させれば良い。この場合、本発明の化合物は唯1種のみを用いても良いし2種以上を用いても良い。本発明の化合物が増粘及び／又はゲル化しうる有機物質としては、例えば、四塩化炭素、テトラヒドロフラン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ピリジン等のような有機溶剤類、ケロシン、ガソリン、軽油、重油等の燃料、オリーブ油、大豆油、コーン油、ヒマシ油、牛脂、ホホバ油等の動植物油、スクワラン、流動パラフィン等

の鉱物油、ジメチルポリシロキサンやメチルフェニルポリシロキサン等のシリコーン類、オレイン酸オクチルドデシル、グリセリルトリソオクタネート、ネオペンチルグリコールジソオクタネート等の合成エステル類が例示できる。本発明の化合物を用いてこれらの流動性を有する有機物質乃至は組成物を増粘及び／又はゲル化させることにより、これらを含んでいる系を安定させることが可能である。この様な系としては例えば、化粧品、ペイント、食品、医薬品等が例示できる。下記に増粘・ゲル化作用を試験例として示す。

#### 【0023】＜試験例＞

##### 増粘・ゲル化作用

試験管に各種有機成分を1cm<sup>3</sup>秤りとり、これに秤量した上記化合物を加え混合し、相溶するまで加熱攪拌した。相溶したものを25℃まで冷却し、ゲル化しているか否かを肉眼で判定した。ゲル化をしていた場合には化合物の添加量を減じ、ゲル化をしていなかった場合には添加量を増やし、ゲル化する最低量(g)を求めた。結果を表1に示す。上記化合物は何れも有機物質をゲル化する作用に優れることが判る。尚、表中の「ゲル様」の記載はゲルの形成は見られなかったが、ゲルっぽい状態であったことを意味する。

#### 【0024】

【表1】

有機成分	化合物1	化合物2	化合物3	化合物4
四塩化炭素	不溶	ゲル様	5	5
テトラヒドロフラン	不溶	25	9	溶液
ヘキサン	不溶	不溶	1	60
シクロヘキサン	不溶	1	2	ゲル様
ベンゼン	不溶	5	3	ゲル様
トルエン	不溶	2	5	60
クロロベンゼン	不溶	6	3	60
ピリジン	3	15	1	ゲル様
ケロシン	不溶	3	1	17
コーン油	不溶	13	2	不溶

#### 【0025】(2) 本発明の組成物

本発明の組成物は上記一般式(1)に表される化合物を含有することを特徴とする。本発明の組成物としては、例えば、医薬品、化粧品、食品等が例示できる。これらの組成物で好ましいものは油性成分を多く含むもので、例えばオイルゲル製品、油中水乳化製品などが例示できる。具体的な好ましい例としては、例えば医薬品であれば、坐剤、油中水乳化皮膚外用剤、リピッド製剤、リボソーム製剤等が例示でき、化粧品であればリップカラー、アイライナー、リップクリーム、ファンデーション等のオイルゲル製品、マニキュア、ペディキュア、ネイルコート等の含有有機溶剤製剤、クリーム、ファンデーション等の油剤含有量が多い乳化製剤などが例示でき、食品としては、チョコレート、バター、マーガリン等の油脂製品などが例示できる。勿論、クレヨン、鉛筆等の文房具やシーリング剤等のような建設用品に応用することも可能であり、これらも本発明の組成物の範囲にある。

【0026】本発明の組成物における一般式(1)に表される化合物の好ましい含有量は、増粘作用が期待できる量であれば良く、従って、油性成分1重量部に対して0.1～100重量部、より好ましくは0.5～90重量部、更に好ましくは1～80重量部であり、組成物全体に対しては0.01～20重量%であり、より好ましくは0.05～18重量%であり、更に好ましくは

0. 1～16重量%である。本発明の組成物に於いては、一般式(Ⅰ)に表される化合物は唯1種を含有させても良いし、2種以上を組み合わせる含有させても良い。本発明の組成物に於いては、上記一般式(Ⅰ)に表される化合物以外に、これら組成物で用いられている任意成分を含有することができる。かかる任意成分としては、例えば、ワセリンやマイクロクリスタリンワックス等のような炭化水素類、ホホバ油やゲイロウ等のエステル類、牛脂、オリーブ油等のトリグリセリド類、セタノール、オレイルアルコール等の高級アルコール類、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸、グリセリンや1,3-ブタンジオール等の多価アルコール類、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、エタノール、カーボポール等の増粘剤、防腐剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤、色素、粉体類、甘味剤、酸味剤等が例示できる。本発明の組成物は一般式(Ⅰ)に表される化合物によって40℃付近の高温域でも安定である。

【実施例】以下に実施例を示して本発明について更に詳

細に説明するが、本発明がこれら実施例にのみ限定を受けないことは言うまでもない。

#### 【0027】＜実施例1～4＞

##### 配合例

下記の表2に示す処方に従ってファンデーションを作成した。即ち粉体成分をヘンシェルミキサーで混合した後、パルベライザーで粉碎し、これをダブルプラネタリーミキサーに入れその他の成分を溶解して加え、加熱しながら混練りし金皿に詰め加熱プレスしファンデーションを得た。併せて、このものを40℃に3カ月保存した場合の観察結果を示した。本発明の組成物は安定性を向上していることが判る。尚、評価基準は++：著しい、+：明らかに観察できる、±：僅かに見られる、-：全く見られないであった。又、5℃における使用性も専門パネラーにより評価してもらった。結果をあわせて表2に示す。本発明の組成物は低温での使用性も良いことが判る。

#### 【0028】

【表2】

成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例
グリセリリン脂肪酸エステル	10	10	10	10	10
ホホバ油	10	10	10	10	10
ジメチコン	10	10	10	10	10
加水分解ワックス	10	10	10	10	10
化合物1	1				
化合物2		1			
化合物3			1		
化合物4				1	
12-ヒドロキシステアリン酸					1
マイカ	19	19	19	19	19
タルク	10	10	10	10	10
二酸化チタン	10	10	10	10	10
黄色酸化鉄	5	5	5	5	5
ベンガラ	2	2	2	2	2
ナイロンパウダー	13	13	13	13	13
40℃保管					
オイル分の分離	±	-	-	-	+
重量の減少	-	-	-	-	±
5℃の使用性					
化粧料の取れ	良い	良い	良い	良い	悪い
肌への伸び	良い	良い	良い	良い	悪い

【0029】＜実施例5～8＞表3に示す処方に従ってクリームを作成した。即ち、ア、イ、ウ、エをそれぞれ80℃で加熱溶解又は分散し、アとイを混練りし、これをウで希釈し、更にエを徐々に加え乳化した。これを攪拌冷却しクリームを得た。併せて、このものを40℃に3カ月保存した場合の観察結果を示した。本発明の組成物は安定性を向上していることが判る。尚、評価基準は

++：著しい、+：明らかに観察できる、±：僅かに見られる、-：全く見られないであった。又、5℃における使用性も専門パネラーにより評価してもらった。結果をあわせて表3に示す。本発明の組成物は低温での使用性も良いことが判る。

#### 【0030】

【表3】

成分	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	対照例
ア					
70%78%水溶液	6	6	6	6	6
ブヒレングリコ-4	5	5	5	5	5
メチルバラベン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ブチルバラベン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イ					
トリグリセリド-2ジ					
イノシテレート	4	4	4	4	4
ウ					
流動パラフィン	25	25	25	25	30
化合物1	5				
化合物2		5			
化合物3			5		
化合物4				5	
エ					
水	54.7	54.7	54.7	54.7	54.7
40℃保管					
オイル分の凝り	±	-	-	-	+
分離	-	-	-	-	±
5℃の使用性					
化粧料の取れ	良い	良い	良い	良い	悪い
肌への伸び	良い	良い	良い	良い	悪い

【0031】＜実施例9～12＞表4の処方に従って口紅を作成した。即ち、アをボールミルで分散し、90℃に加熱した。一方予め90℃に加熱溶解・分散しておいたイを加え良く混合し型に流し込み、冷却し容器に装着し口紅を作成した。併せて、このものを40℃に3カ月保存した場合の観察結果を示した。本発明の組成物は安定性を向上していることが判る。尚、評価基準は++：

著しい、+：明らかに観察できる、±：僅かに見られる、-：全く見られないであった。又、5℃における使用性も専門パネラーにより評価してもらった。結果をあわせて表4に示す。本発明の組成物は低温での使用性も良いことが判る。

【0032】

【表4】

成分	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例
ア					
ベンガラ	10	10	10	10	10
黄色4号A1	5	5	5	5	5
虹彩箔	2	2	2	2	2
着色チタンマイカ	3	3	3	3	3
ひまし油	10	10	10	10	10
流動パラフィン	20	20	20	20	20
イ					
モクロウ	10	10	10	10	10
カルナウバワックス	10	10	10	10	30
マイカグリスワックス	10	10	10	10	10
化合物1	20			10	
化合物2		20			
化合物3			20		
化合物4				10	
40℃保管					
オイル分の離脱	±	-	-	-	+
金皿からの剥がれ	-	-	-	-	+
5℃の使用性					
色味ののり	良い	良い	良い	良い	大変悪い
肌への伸び	良い	良い	良い	良い	大変悪い

【0033】＜実施例13～16＞下記表5の処方に従って坐剤を作成した。即ち処方成分を加熱溶解分散させ、型に流し込み冷却固化させて坐剤を得た。又、使用性（下着の汚れと異物感）を専門パネラーにより判定し

てもらった。結果を表5に併せて記す。本発明の組成物が使用感に優れることが判る。

【0034】  
【表5】

成分	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	対照例
水ジトリベ-2G	98	98	98	98	99
インドメタシン	1	1	1	1	1
化合物1	1				
化合物2		1			
化合物3			1		
化合物4				1	
下着の汚れ	無い	無い	無い	無い	ある
異物感	無い	無い	無い	無い	ある

【0035】＜実施例17～18＞表6に示す処方に従ってクリームを作成した。即ち、ア、イ、ウ、エをそれぞれ80℃で加熱溶解又は分散し、アとイを混練りし、これをウで希釈し、更にエを徐々に加え乳化した。これを攪拌冷却しクリームを得た。併せて、化粧料が茶碗などを汚すか否かについて、専門パネラーにより評価してもらった。結果をあわせて表6に示す。本発明の組成物は付着性が抑制されていることが判る。

【0036】  
【表6】



【0037】＜実施例19～22＞

製造例

下記表7に従ってファンデーションを作成した。即ち、イ、ロ、ハ、ニをそれぞれ秤り、イを良く混練りし、ロを加えて希釈した後80℃に加熱した。これにニを分散させ、更に、別途80℃に加熱したハを徐々に加え乳化し、攪拌冷却してファンデーションを得た。このものを40℃の恒温室に3カ月保存した場合の状態の変化をあわせて記す。尚、化合物1～4を水に置換した対照例は40℃2カ月で一部分離していた。これより本発明の組成物である、ファンデーションは通常安定性が優れているとされてきた対照例よりも、更に高温での安定性に優れることが判る。

【0038】

【表7】

成分	実施例17	実施例18
ア		
70%マルチール水溶液	6	6
アビシグリコール	5	5
メチルパラベン	0.2	0.2
ブチルパラベン	0.1	0.1
イ		
トリグリセリド	4	4
イソステアレート		
ウ		
流動パラフィン	25	25
化合物1	5	
化合物2		5
エ		
水	54.7	54.7
他の物への付着性		
茶碗	殆どなし	殆どなし
タバコのフィルター	殆どなし	殆どなし

成分	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
イ				
70%マルチール水溶液	10	10	10	10
1,3-ブタンジオール	5	5	5	5
トリグリセリド	5	5	5	5
メチルパラベン	0.3	0.3	0.3	0.3
ブチルパラベン	0.1	0.1	0.1	0.1
化合物1	1			
化合物2		1		
化合物3			1	
化合物4				1
ロ				
流動パラフィン	5	5	5	5
軽質イソパラフィン	15	15	15	15
カルナウバワックス	3	3	3	3
ハ				
水	40.6	40.6	40.6	40.6
ニ				
二酸化チタン	8	8	8	8
タルク	4	4	4	4
黃色酸化鉄	2.5	2.5	2.5	2.5
ベンガラ	0.5	0.5	0.5	0.5
40℃の安定性	良好	良好	良好	良好

【0039】＜実施例23～26＞

配合例

下記表 8 に示す処方に従ってネイルカラーを作成した。  
即ち、イをロに一樣に分散・溶解させ、これにハを攪拌しながら加え均一に分散・溶解させ、予め混合・粉碎しておいたニを加えて均一に分散させ容器に詰めネイルカラーとした。尚、併せて 40℃、3 カ月の保存試験結

果も併せて記す。対照例は化合物 1～4 をベントナイトに置換した物を用いた。これらの結果より、本発明の組成物であるネイルカラーは安定性に優れることが判る。

【0040】

【表 8】

成分	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	対照例
イ					
化合物 1	0.5				
化合物 2		0.5			
化合物 3			0.5		
化合物 4				0.5	
ロ					
酢酸エチル	20	20	20	20	20
酢酸ブチル	27	27	27	27	27
イソプロパノール	2	2	2	2	2
トルエン	20	20	20	20	20
ハ					
ニトセルロース 1/4	15	15	15	15	15
変性アルキッド樹脂	10	10	10	10	10
フタル酸ジブチル	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
1,3-ブタジオール	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ニ					
顔料又は色素	1	1	1	1	1
有機ベントナイト	0.5	0.5	0.5	0.5	1
40℃3カ月安定性	良好	良好	良好	良好	分離

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、安定性取り分け 40℃

付近の高温における安定性に優れた医薬品、化粧品、食品等の組成物を提供することが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 井柳 宏一

神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560 ポーラ

化成工業株式会社戸塚研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成14年4月2日(2002.4.2)

【公開番号】特開平10-212213

【公開日】平成10年8月11日(1998.8.11)

【年通号数】公開特許公報10-2123

【出願番号】特願平9-29602

【国際特許分類第7版】

A61K 7/00

A23L 1/30

A61K 7/48

47/16

【FI】

A61K 7/00 R

C

A23L 1/30 Z

A61K 7/48

47/16 F

【手続補正書】

【提出日】平成13年12月18日(2001.12.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

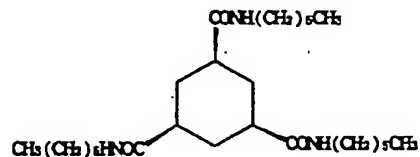
【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正内容】

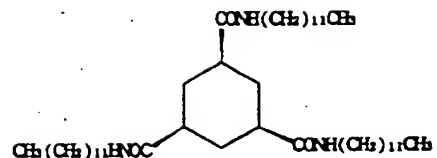
【請求項3】 一般式(I)に表される化合物がcis-1,3,5-トリス(ヘキシルアミノカルボニル)シクロヘキサン(化合物1)、cis-1,3,5-トリス(ドデシルアミノカルボニル)シクロヘキサン(化合物2)、cis-1,3,5-トリス(オクタデシルアミノカルボニル)シクロヘキサン(化合物3)、cis-1,3,5-トリス(N-(3,7-ジメチルオクチル)アミノカルボニル)シクロヘキサン(化合物4)の何れかであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の組成物。

【化3】



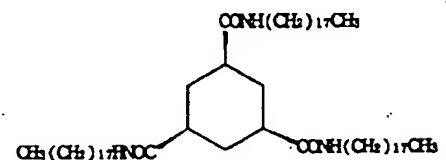
化合物1

【化4】



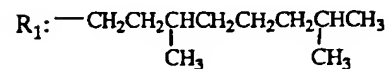
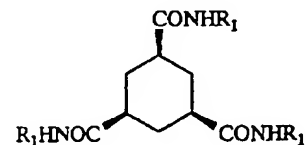
化合物2

【化5】



化合物3

【化6】



化合物4

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】化粧品、医薬品、食品などの分野で、それらの製剤の粘度や硬度を高くすることは安定性を確保する意味で非常に重要なことであった。このような硬度や粘度を高める手段としては、増粘剤を用いる方法やワックス等のワックス構造を利用する方法がある。しかしながら、増粘剤はアルキルアクリレートコポリマー等の水溶性のものが知られているのみであり、坐剤やリップカラー等のオイルゲル系には適用しにくかった。ワックスの構造を利用する方法では、ワックスのつくる構造が温度に対して弱いため、40℃付近の高温域で安定性を向上するためにはワックス量が多くなりすぎるため低温域での使用性を損なうことが少なくなかった。又、有機成分のゲル化剤として1,2-ヒドロキシステアリン酸が知られているが、このものはゲルを形成するか溶液になるかの何れかの状態しか提供できず、粘度をコントロール

する事が困難であった。即ち、使用性を損なうことなく、組成物の粘度を任意の程度に増大させて、系を安定化する手段が求められていた。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

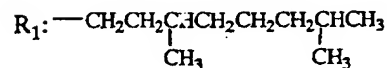
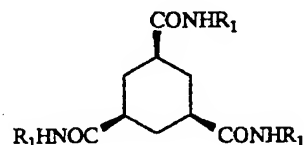
【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】

【化12】



化合物4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-259344

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月29日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/10

C 0 9 D 11/10

177/00

177/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-85911

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月19日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 金丸 豊

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

(72) 発明者 森山 伸二

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

(72) 発明者 吉村 好生

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

(74) 代理人 弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インキ化された保護膜剤

(57) 【要約】

【課題】紫外線照射装置や紫外線硬化性インキを用いることなく、ディスク基板に影響を及ぼさないアルコール系溶剤に可溶なポリアミド樹脂を用いた、高温高温下での皮膜安定性に優れた、しかも粘度が低いため、スピンコート等の方法により均一なコートが可能であるインキ化された保護膜剤を提供すること。

【解決手段】アルコール系溶剤に可溶なポリアミド樹脂、硝化綿、着色剤及び有機金属配位化合物を含有することを特徴とするディスク基板上の反射膜を保護するインキ化された保護膜剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコール系溶剤に可溶なポリアミド樹脂、硝化綿、着色剤及び有機金属配位化合物を含有することを特徴とするディスク基板上の反射膜を保護するインキ化された保護膜剤。

【請求項2】 ポリアミド樹脂が、少なくとも脂肪族モノカルボン酸(A)、重合脂肪酸(B)、アルキレンポリアミン(C)、及び、芳香族系ポリアミン(D)からなる成分を縮合反応せしめて得られるポリアミド樹脂であることを特徴とする請求項1記載の保護膜剤。

【請求項3】 ポリアミド樹脂が、少なくとも脂肪族モノカルボン酸(A)、重合脂肪酸(B)、アルキレンポリアミン(C)、及び、芳香族系ポリアミン(D)からなる成分を縮合反応せしめて得られるポリアミド樹脂であって、(A)の比率が全カルボン酸成分の10～50当量%であり、(A)が炭素数4以下の脂肪族モノカルボン酸(E)と炭素数12～22の脂肪族モノカルボン酸(F)との混合物であり、(E)の比率が(A)の30～90当量%であって、(D)の比率が全アミン成分の10～50当量%である、ことを特徴とする請求項2記載の保護膜剤。

【請求項4】 芳香族系ポリアミン(D)がキシリレンジアミン又はメタキシリレンジアミンであることを特徴とする請求項2又は3記載の保護膜剤。

【請求項5】 ポリアミド樹脂の全アミン価(T<sub>o</sub>AmV)が1～6KOHmg/gであり、酸価(AV)が(T<sub>o</sub>AmV-(1.0～5.0))であることを特徴とする請求項1～4いずれか記載の保護膜剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はディスク基板の信号記録面に設けられた反射膜を保護するためのインキ化された保護膜剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 光ディスクはポリカーボネート等の樹脂成形基板上に金やアルミニウム等を蒸着した反射膜を備え、反射膜の上には反射膜の酸化防止のための皮膜が必要である。一般的にこの皮膜には紫外線硬化樹脂が用いられており、硬化のための紫外線照射装置が必要であるため、工程がその分複雑となっている。また、紫外線照射装置を用いる必要の無い樹脂溶液を塗布する方法においては、ディスク基板を溶解しない溶剤、例えばアルコール系溶剤に可溶な樹脂を用いる必要があるが、未だ実用化に至っていない。

【0003】 従来、アルコール系溶剤に可溶な樹脂としては、特公昭44-32485号公報記載のスピロアセタール環を含む二塩基酸を用いるポリアミド樹脂や、特公昭41-19997号公報記載の水酸基を有する一塩基酸を用いるポリアミド樹脂、又は特開昭55-9651号公報記載の水酸基を有するポリオールを併用するポ

リアミド樹脂が提案されているが、これらのポリアミド樹脂は分子量が小さいため、ディスクの保護膜剤としては高温高湿での皮膜安定性の点で十分でない。

【0004】 また、従来、ディスクにレーベルを印刷する際には紫外線硬化樹脂の保護膜の上に紫外線硬化性インキで印刷を行っている。この工程の簡略化のために紫外線硬化性インキで保護膜を形成させる試みがなされているが、紫外線硬化性インキはインキの粘度が高く均一なコートが困難であり実用化に至っていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、紫外線照射装置や紫外線硬化性インキを用いることなく、ディスク基板に影響を及ぼさないアルコール系溶剤に可溶なポリアミド樹脂を用いた、高温高湿下での皮膜安定性に優れた、しかも粘度が低い、スピンコート等の方法により均一なコートが可能であるインキ化された保護膜剤を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、炭素数4以下の脂肪族モノカルボン酸と炭素数12～22の脂肪族モノカルボン酸との混合物である脂肪族モノカルボン酸、重合脂肪酸、アルキレンポリアミン、さらに芳香族系ポリアミンを特定範囲の比率で組み合わせる縮合反応を行うことにより得られるポリアミド樹脂が、従来のポリアミド樹脂の性能を維持したまま飛躍的にアルコール系溶剤又は炭化水素系溶剤に可溶である事を見だし、さらにこのポリアミド樹脂等に着色剤を配合したインキ配合物は粘度が低く、スピンコート等の方法により均一なコートが可能であることから、インキ化されたディスクの保護膜剤としてディスクに保護膜を設けると共にレーベルを印刷する際に使用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明の要旨は、(1) アルコール系溶剤に可溶なポリアミド樹脂、硝化綿、着色剤及び有機金属配位化合物を含有することを特徴とするディスク基板上の反射膜を保護するインキ化された保護膜剤、(2) ポリアミド樹脂が、少なくとも脂肪族モノカルボン酸(A)、重合脂肪酸(B)、アルキレンポリアミン(C)、及び、芳香族系ポリアミン(D)からなる成分を縮合反応せしめて得られるポリアミド樹脂であることを特徴とする前記(1)記載の保護膜剤、

(3) ポリアミド樹脂が、少なくとも脂肪族モノカルボン酸(A)、重合脂肪酸(B)、アルキレンポリアミン(C)、及び、芳香族系ポリアミン(D)からなる成分を縮合反応せしめて得られるポリアミド樹脂であって、(A)の比率が全カルボン酸成分の10～50当量%であり、(A)が炭素数4以下の脂肪族モノカルボン酸(E)と炭素数12～22の脂肪族モノカルボン酸(F)との混合物であり、(E)の比率が(A)の30

〜90当量%であって、(D)の比率が全アミン成分の10〜50当量%である、ことを特徴とする前記(2)記載の保護膜剤、(4) 芳香族系ポリアミン(D)がキシリレンジアミン又はメタキシリレンジアミンであることを特徴とする前記(2)又は(3)記載の保護膜剤、(5) ポリアミド樹脂の全アミン価(T<sub>o</sub>AmV)が1〜6KOHmg/gであり、酸価(AV)が(T<sub>o</sub>AmV−(1.0〜5.0))であることを特徴とする前記(1)〜(4)いずれか記載の保護膜剤、に関する。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明のインキ化された保護膜剤は、アルコール系溶剤に可溶なポリアミド樹脂、硝化綿、着色剤及び有機金属配位化合物を含有することを特徴とする。本発明で用いるポリアミド樹脂は、少なくとも脂肪酸モノカルボン酸(A)、重合脂肪酸(B)、アルキレンポリアミン(C)、及び、芳香族系ポリアミン(D)からなる成分を縮合反応せしめて得られるポリアミド樹脂であって、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール等のアルコール系溶剤に可溶な樹脂である。

【0009】1. 脂肪酸モノカルボン酸(A)について脂肪酸モノカルボン酸(A)は、炭素数4以下の脂肪酸モノカルボン酸(E)と炭素数12〜22の脂肪酸モノカルボン酸(F)との混合物である。本発明に使用される炭素数4以下の脂肪酸モノカルボン酸(E)としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸が挙げられ、これらは単独もしくは任意の割合で併用することができる。

【0010】本発明に使用される炭素数12〜22の脂肪酸モノカルボン酸(F)としては、飽和また不飽和のものが使用できる。飽和脂肪酸モノカルボン酸としては、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラギン酸、ベヘニン酸等が挙げられる。又、不飽和脂肪酸モノカルボン酸としては、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エイコセン酸、エルシン酸、又、天然油脂より得られる混合脂肪酸(トール油脂肪酸、米ヌカ脂肪酸、大豆油脂肪酸、牛脂脂肪酸等)が有効的に使用できる。炭素数が12未満では、得られるポリアミド樹脂のアルコール溶液の低温安定性が低下する傾向にあり、冬

炭素数18の一塩基酸

炭素数36の二塩基酸

炭素数54以上の三塩基酸以上の酸

また、上記の重合脂肪酸を単独で使用してもよいが、全酸中の三塩基酸量が40重量%以上の重合脂肪酸を任意の割合で併用してもよい。本発明においては、これらの重合脂肪酸の比率は、全カルボン酸成分の50〜90当量%であるのが好ましい。さらに好ましくは、60〜85当量%である。重合脂肪酸の比率が、全カルボン酸成分中の50当量%未満では、ポリアミド樹脂の分子量が小さくなり、皮膜安定性が低下し好ましくない。又、9

季に溶液が固化する問題が発生する場合がある。炭素数22を超えると得られたポリアミド樹脂の軟化点が低くなる傾向にあり、高温高湿下での皮膜安定性が悪化する。

【0011】本発明においてはカルボン酸成分として、前記の脂肪酸モノカルボン酸の他にもジカルボン酸などを用いるが、本発明における脂肪酸モノカルボン酸(A)の比率は、全カルボン酸成分の10〜50当量%であるのが好ましい。さらに好ましくは15〜40当量%である。尚、ここでいう全カルボン酸成分には、次で説明する重合脂肪酸(B)をも含む。脂肪酸モノカルボン酸(A)の比率が全カルボン酸成分中の10当量%未満では、ジカルボン酸の比率が全カルボン酸成分中で高くなり、ポリアミド樹脂の分子量が大きくなりすぎ、アルコール可溶性が低下する。また、50当量%を超えるとポリアミドの分子量が小さくなり高温高湿下での皮膜安定性が低下する。

【0012】本発明における脂肪酸モノカルボン酸は、前記のように炭素数4以下の脂肪酸モノカルボン酸(E)と炭素数12〜22の脂肪酸モノカルボン酸(F)との混合物であり、炭素数4以下の脂肪酸モノカルボン酸(E)の比率は、(A)の30〜90当量%であるのが好ましい。さらに好ましくは45〜75当量%である。炭素数4以下の脂肪酸モノカルボン酸(E)の比率が30当量%未満では、高温高湿下での皮膜安定性が劣る。また、90当量%を超えると、軟化点が高くなりすぎると共にアルコール可溶性が低下する。

【0013】2. 重合脂肪酸(B)について本発明に使用される重合脂肪酸(B)は、乾性または半乾性油脂脂肪酸あるいはそのエステル重合によって得られるものである。即ち重合脂肪酸とは多不飽和脂肪酸を含む一塩基性脂肪酸あるいはそのエステルで8〜24の炭素数を持つものを重合したものであり、その成分として一塩基性脂肪酸、二量化重合脂肪酸、三量化重合脂肪酸等を含むものである。現在、重合脂肪酸として市販されているものは炭素数18の不飽和脂肪酸に基づくものが多く、その内、次のような組成を有するものが良好である。

0〜10重量%

60〜99重量%

30重量%以下、

0当量%を超えるとポリアミド樹脂の分子量が大きくなりすぎ、アルコール可溶性が低下する。

【0014】3. アルキレンポリアミン(C)について本発明に使用されるアルキレンポリアミン(C)としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪酸系アミンが挙げられ、これらは単独もしくは任意の割合で併

用することができる。また、性能に影響を与えない範囲  
ないで、炭素数4以下のモノアミンが使用可能である。  
炭素数4以下のモノアミンとしては、エチルアミン、ブ  
ロピルアミン、ブチルアミン等が挙げられ、これらは単  
独もしくは任意の割合で併用することができる。本発明  
においては、アルキレンポリアミン(C)の比率は、全  
アミン成分の50~90当量%である。好ましくは、6  
0~80当量%である。アルキレンポリアミン(C)の  
比率は、高温高湿下の皮膜安定性の観点から50当量%  
以上が好ましく、アルコール系溶剤への溶解性の観点か  
ら90当量%以下が好ましい。

【0015】4. 芳香族系ポリアミン(D)について  
本発明に使用される芳香族系ポリアミン(D)として  
は、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン  
などのキシリレンジアミン、ジアミノフェニルメタン等  
の芳香族系アミンが挙げられ、これらは単独もしくは任  
意の割合で併用することができる。特にアルコール系溶  
剤への溶解性の点からキシリレンジアミンが好適であ  
り、メタキシリレンジアミンがさらに好適である。本発  
明における芳香族系ポリアミン(D)の比率は、全ア  
ミン成分の10~50当量%である。好ましくは20~4  
0当量%である。芳香族系ポリアミン(D)の比率は、  
アルコール系溶剤への溶解性の観点から10当量%以上  
が好ましく、高温高湿下での皮膜安定性の観点から50  
当量%以下が好ましい。

【0016】本発明のポリアミド樹脂は、少なくとも前  
記(A)~(D)の成分を用いて通常のポリアミド樹脂  
の合成方法と同様の方法で容易に製造することができ  
る。反応温度は、150~250℃、好ましくは160  
~230℃で、反応は不活性ガス中で行うことが望まし  
く、反応は減圧で行っても良い。また、カルボキシル当  
量とアミン当量はあまり違わない程度、すなわち、当量  
比(カルボキシル当量/アミン当量)で10.9~10  
.10程度であることが樹脂物性的に好ましい。即ち、  
カルボキシル当量がアミン当量に対してあまり多過ぎる  
と分子量の点において好ましいポリアミド樹脂を作るこ  
とはできない。

【0017】本発明のポリアミド樹脂の全アミン価(T  
oAmV)は、硝化綿と有機金属配位化合物を配合して  
保護膜剤を調製した際の有機金属配位化合物との反応性  
の観点から、1~6KOHmg/gであることが望まし  
い。また、同様の理由により、ポリアミド樹脂の酸価  
(AV)は全アミン価に対して少し高い程度、具体的  
には(ToAmV+(1.0~5.0))KOHmg/g  
であることが望ましい。全アミン価が1KOHmg/g  
より低いと硝化綿と有機金属配位化合物を配合した際  
の有機金属配位化合物との反応性が低く、結果的には高  
温高湿下での皮膜安定性が低下し好ましくない。全ア  
ミン価が6KOHmg/gを越えると、硝化綿と有機金属配  
位化合物を配合して溶液化した際、溶液がゲル化する傾

向がみられ好ましくない。

【0018】また、酸価が(ToAmV-(1.0))  
KOHmg/gより低いと、樹脂の全アミン価が6K  
OHmg/gより高い場合と同じ傾向にあり、硝化綿と有  
機金属配位化合物を配合して溶液化した際、溶液がゲ  
ル化する傾向がみられ好ましくない。また、酸価が(T  
oAmV-(5.0))KOHmg/gを超えると、樹脂  
の全アミン価が1KOHmg/gより低い場合と同じ傾  
向にあり、高温高湿下での皮膜安定性が低下し好まし  
くない。

【0019】本発明のポリアミド樹脂の粘度は、シクロ  
ヘキサン、イソプロピルアルコール、酢酸エチル=4  
:4:2(重量比)の溶媒を用い、35%樹脂溶液の25  
℃における粘度をB型粘度計(型式BM,ローターN  
o.2,回転数60rpm)で測定した場合、500c  
p以下であるのが好ましい。このような本発明のポリ  
アミド樹脂は、エタノール、イソプロパノール、n-プロ  
パノール、n-ブタノール等のアルコール系溶剤に可溶  
な樹脂である。また、ヘキサン、シクロヘキサン、シ  
クロヘキサノン等の炭化水素系溶剤にも可溶である。

【0020】本発明のインキ化された保護膜剤は、前記  
のポリアミド樹脂に、硝化綿、着色剤及び有機金属配  
位化合物を配合して得られる。硝化綿としては、セル  
ロースのグルコース単位の3つの水酸基のうち、一部または  
大部分を硝酸基で置換したものであり、窒素分につい  
ては、10.0~12.5重量%、好ましくは10.5~  
12.2重量%、更に好ましくは10.7~11.5重  
量%のものが使用される。硝化綿の窒素分が10.0重  
量%未満では、ポリアミド樹脂との親和性が不足して好  
ましくない。硝化綿の窒素分が12.5重量%を超え  
るとアルコール系溶剤に溶けにくく、又、安全上の問題も  
生じる。尚、硝化綿の配合量としては、ポリアミド樹脂  
100重量部に対して5~40重量部、より好ましくは  
10~30重量部が好ましい。強固な保護膜を形成する  
観点から、5重量部以上が好ましい。又、密着性の観点  
から、40重量部以下が好ましい。

【0021】本発明に用いられる着色剤としては、一般  
の染料または顔料を使用することができる。着色剤の配  
合量としては、ポリアミド樹脂100重量部に対して、  
1~70重量部、より好ましくは10~60重量部が好  
ましい。隠蔽性の点から、1重量部以上が好ましい。  
又、インキの粘度と塗膜強度の観点から、70重量部以  
下が好ましい。

【0022】本発明に用いられる有機金属配位化合物と  
しては、アルキルチタネート系化合物、アルミニウム系  
化合物のもの等が挙げられるが、アルキルチタネート系  
化合物が好ましく、例えばテトライソプロピルチタネ  
ート、テトラn-ブチルチタネート等を挙げることができ  
る。尚、有機金属配位化合物の配合量としては、ポリ  
アミド樹脂と硝化綿を合わせた100重量部に対して、



0.05～5重量部、より好ましくは0.1～3重量部が好ましい、強固な保護膜を形成する観点から、0.05重量部以上が好ましい。又、配合物の溶剤安定性の観点から、5重量部以下が好ましい。

【0023】本発明のインキ化された保護膜剤は、特定のポリアミド樹脂と硝化綿、着色剤及びアルキルチタネート系などの有機金属配位化合物を配合し組み合わせることにより、ポリアミド樹脂のもつディスク基板への密着性の良さと、硝化綿のもつ保護膜の強度の両方を併せ持つ特徴を有し、さらに有機金属配位化合物によりポリアミド樹脂の末端官能基（アミノ基、カルボキシル基）と硝化綿の官能基（ニトロ基）とのカップリングにより、より優れた皮膜安定性が向上するものである。さらに、本発明の保護膜剤は着色剤によりインキ化されており、粘度が低いので、スピンコート等の方法により均一なコートが可能である。従って、ディスクの保護膜剤として使用できると共にディスクにレーベルを印刷する際のインキとして使用できる。即ち、本発明において「インキ化」とは、ポリアミド樹脂の溶液中に着色剤を分散させた後、有機金属配位化合物、硝化綿を添加したものを言う。

【0024】本発明のインキ化された保護膜剤は、通常、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等の炭化水素類、酢酸エチル等のエステル類、あるいはこれらの混合物（例えば、シクロヘキサン・イソプロピルアルコール、酢酸エチル＝4/4/2（重量比））に前記のポリアミド樹脂を溶解後、硝化綿及びアルキルチタネート系等の有機金属配位化合物を混合してインキであると共に保護膜剤として使用される。溶剤の使用量は保護膜剤100重量部に対して、65～90重量部である。保護

膜剤の調製において、更にその他にも可塑剤等の配合剤を適宜混合して使用することもできる。

【0025】本発明は、本発明のインキ化された保護膜剤をディスク基板の信号記録面に設けられた反射膜上に塗布することを特徴とするディスクの保護膜の形成方法を提供する。保護膜剤の塗布は、スピンコーターやスクリーン印刷機により行う。さらに、本発明はこのようにして形成された保護膜を有するディスクを提供する。

【0026】

【実施例】次に本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、「部」、「%」とあるのは特に断らない限りそれぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

【0027】ポリアミド樹脂製造例1～7及び比較製造例1～7

表1、2に記載した原料（当量）を、温度計、攪拌系、脱水管及び窒素吹き込み管を備えた四つ口丸底フラスコにいれ、混合物を攪拌し、内容物の着色防止のため僅かの窒素を流した後、210℃で8時間、更に減圧下2時間反応させ、ポリアミド樹脂を得た。表2にはこのようにして得られた樹脂の特性も合わせて示した。

【0028】表2に示す樹脂特性のうち、軟化点は環球法で測定し、溶液粘度はシクロヘキサン・イソプロピルアルコール・酢酸エチル＝4/4/2（重量比）の溶媒を用い、3.5%樹脂溶液の25℃における粘度をB型粘度計（型式BM、ローターNo. 2、回転数60rpm）で測定した。また、使用した重合脂肪酸はハリマ化成（株）製のハリダイマー250（一塩基酸2.9%、二塩基酸78.8%、三塩基酸18.3%）を用いた。

【0029】

【表1】

	仕込み当量比							
	(A)					α-β-γ-δ-ε	(A)/酸成分 **	(E)/(A) **
	重合性脂肪酸 (B)	酢酸 (E)	カドニ酸 (E)	スリフ酸 (F)	ト-β-γ-δ-ε (F)			
製造例 1	0.75		0.10		0.15		25.0	40.0
製造例 2	0.70		0.15	0.15			30.0	50.0
製造例 3	0.60		0.35		0.05		40.0	87.5
製造例 4	0.70	0.05	0.15		0.10		30.0	66.7
製造例 5	0.70		0.10	0.10	0.10		30.0	33.3
製造例 6	0.60	0.10	0.20	0.10			40.0	75.0
製造例 7	0.85		0.10		0.05		15.0	66.7
比較製造例 1	0.75		0.05		0.20		25.0	20.0
比較製造例 2	0.70		0.30				30.0	100.0
比較製造例 3	0.60		0.35		0.05		40.0	87.5
比較製造例 4	0.70				0.10	0.20	30.0	0.0
比較製造例 5	0.40		0.30		0.30		60.0	50.0
比較製造例 6	0.60	0.10	0.20	0.10			40.0	75.0
比較製造例 7	0.92		0.40		0.40		8.0	50.0

\* 1. \* 2 : 当量%

【0030】

【表2】

	仕込み当量比							軟化点 (°C)	溶液粘度 (cp)
	α-β-γ-δ-ε (C)	カドニ酸 (C)	スリフ酸 (D)	(D)/(C)+(D) **	全 7:3:1:5	酸価	酸価-全 7:3:1:5		
製造例 1	0.88		0.10	10.2	1.5	3.5	2.0	124	50
製造例 2	0.70	0.04	0.25	25.3	2.5	3.5	1.0	115	65
製造例 3	0.25	0.25	0.45	47.4	5.5	10.0	4.5	115	100
製造例 4	0.78		0.20	20.4	1.8	3.6	1.8	120	60
製造例 5	0.70		0.25	26.3	3.1	5.6	2.5	110	120
製造例 6	0.55		0.40	42.1	3.3	8.2	4.9	120	70
製造例 7	0.74		0.25	25.3	1.4	3.1	1.7	115	250
比較製造例 1	0.90		0.08	8.2	1.4	3.5	2.1	122	60
比較製造例 2	0.70	0.04	0.25	25.3	2.6	3.8	1.2	130	43
比較製造例 3	0.40		0.55	57.9	0.8	5.5	4.7	151	45
比較製造例 4	0.91		0.10	9.9	3.5	1.9	-1.6	120	35
比較製造例 5	0.70		0.20	22.2	0.9	13.1	12.2	115	10
比較製造例 6	0.55	0.40		0.0	6.5	10.5	4.0	118	80
比較製造例 7	0.74		0.25	25.3	1.6	3.3	1.7	105	1000

\* 1 : 当量%

【0031】

【表3】

	使用樹脂	高温高湿下での皮膜安定性	アルコール可溶性
実施例	製造例1	○	△
	製造例2	○	○
	製造例3	○	△
	製造例4	○	○
	製造例5	○	○
	製造例6	○	○
	製造例7	○	○
比較例	比較製造例1	○	×
	比較製造例2	○	×
	比較製造例3	×	×
	比較製造例4	×	×
	比較製造例5	×	○
	比較製造例6	-	○
	比較製造例7	○	×

比較例6は有機金属配位化合物添加時にゲル化して評価できなかった。

【0032】実施例1～7及び比較例1～7  
製造例1～7、比較製造例1～7のポリアミド樹脂をシクロヘキサン・イソプロピルアルコール・酢酸エチル＝4/4/2（重量比）溶液に溶解し、各々35%樹脂濃度の溶液（①）を調製した。硝化綿（ダイセル化学工業（株）製、FQRS1-2）を酢酸エチルに溶解し、25%不揮発分としたもの（②）を調製した。これら（①）、（②）、着色剤としてTiO<sub>2</sub>、および溶剤を

樹脂溶液（①）	33.0部
硝化綿溶液（②）	15.4部
TiO <sub>2</sub>	25.0部
溶剤（シクロヘキサン・IPA・酢酸エチル＝4/4/2）	25.1部
（IPA：イソプロピルアルコール）	

【0033】次に、ポリカーボネート樹脂にて成形した基板にアルミニウム蒸着により反射膜を形成し、その反射膜上に前記の白インキ化された保護膜剤溶液をスピンコーターにて膜厚約10μmに塗布し、乾燥後、ディスクの高温高湿下での皮膜安定性やインキの印刷性能を調べた。

【0034】尚、試験方法及び判定基準は次の通りである。

1）高温高湿下での皮膜安定性：ディスクを不織布とポリプロピレンフィルムから成るバッグにポリプロピレンフィルム面と保護膜面が接触するように挿入し、ディスク面に1.5kgの荷重をかけた状態で5℃、80%RHの恒温恒湿槽中に24時間放置し、保護膜面の状態を確認する。

○：保護膜面に变化無し。

△：保護膜面が変形、若しくは剥がれる。

次の組成にて混合した。得られた混合物を、ガラスビーズ100部と共にベイントシェーカーで2時間分散し白インキを得た。さらにこの白インキ100部に対し、有機金属配位化合物（テトライソプロピルチタネート4部をアセチルアセトン6部に溶解したもの）1.5部を添加しベイントシェーカーで15分間混合して、白インキ化された保護膜剤溶液を調製した。

【0035】2）アルコール可溶性：ポリアミド樹脂を（シクロヘキサン・IPA・酢酸エチル＝4/4/2）（重量比）混合溶剤に35%濃度になるように溶解した溶液が、固化する温度を調べた。

○：5℃以下

△：5～10℃

×：10℃以上

【0036】3）インキの印刷性能

印刷表面の状態を目視で確認したところ、比較製造例7は膜厚にムラが生じていた。その他は均一な表面状態であった。

【0037】試験の結果、製造例1～7で得られた樹脂を用いた場合、高温高湿下での皮膜安定性、アルコール可溶性、およびインキの印刷性能のいずれにおいても優れていたが、比較製造例1～7で得られた樹脂を用いた場合には満足した結果は得られなかった。

【0038】

【発明の効果】本発明により、アルコール系溶剤に可溶なポリアミド樹脂、硝化綿、着色剤と有機金属配位化合物からなるインキ化された保護膜剤が提供され、得られる皮膜はディスク記録面の保護膜として十分な性能を有

しており、従来の紫外線硬化樹脂を用いる場合より、製造工程を簡略化する事が出来る。さらに、本発明の保護膜剤は粘度が低いため、スピンコート等の方法により均一なコートが可能であり、ディスクにレーベルを印刷する際のインキとしての使用が可能である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 田中 新吾  
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内